

06;07

## Новый метод определения параметров электролюминесценции в тонкопленочных излучателях на основе ZnS:Mn

© Н.Т. Гурин, О.Ю. Сабитов

Ульяновский государственный университет  
E-mail: ido@ulsu.ru

Поступило в Редакцию 14 июня 2005 г.

Предложен новый метод определения вероятности излучательной релаксации центров свечения  $Mn^{2+}$  при их ударном возбуждении, зависимостей от времени коэффициента умножения электронов и числа ионизаций, приходящихся на один электрон, вышедший из области ионизации, а также длины ударного возбуждения этих центров из экспериментально определенных зависимостей мгновенного внутреннего квантового выхода, полученных в первом полупериоде напряжения возбуждения излучателей низкой частоты, при которой скорость нарастания тока не превышает скорости нарастания яркости.

Как известно, процесс люминесценции в тонкопленочных электролюминесцентных излучателях (ТП ЭЛИ) структуры металл–диэлектрик–полупроводник–диэлектрик–металл на основе ZnS:Mn обусловлен туннелированием носителей заряда с поверхностных состояний прикатодной границы раздела диэлектрик–полупроводник в сильном электрическом поле, последующим ударным возбуждением центров свечения  $Mn^{2+}$  и лавинным размножением носителей из-за ударной ионизации собственных дефектов структуры и примесей [1]. При этом основным параметром, определяющим эффективность процесса электролюминесценции, является внутренний квантовый выход  $\eta_{int}$ , зависящей в свою очередь от сечения ударного возбуждения центров  $Mn^{2+}$   $\sigma$ , распределения концентрации этих центров по слою люминофора  $N(x)$ , эффективной толщины слоя люминофора, в которой происходит ударное возбуждение этих центров  $d_{pe}$ , и вероятности излучательных переходов центров  $Mn^{2+}$  в невозбужденное состояние  $P_r$  [2].

Выражение для мгновенного квантового выхода имеет вид [2]:

$$\eta_{int}(t) = \sigma(t) \cdot N(x, t) \cdot d_{pe}(t) P_r(t), \quad (1)$$

где  $t$  — время изменения напряжения возбуждения ТП ЭЛИ. Значения  $\sigma(t)$  относительно слабо возрастают с ростом поля в слое люминофора от  $3 \cdot 10^{-16}$  до  $4 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$  [1,3]. Распределение  $N(x, t)$  зависит от технологии изготовления ТП ЭЛИ и, как правило, неизвестно, значения  $d_{pe}(t)$  определяются разностью толщины слоя люминофора  $d_p$  и толщины несветящейся прикатодной области слоя люминофора  $x_c(t)$ , составляющей от 20 nm для ТП ЭЛИ, полученных методом послойной атомной эпитаксии, до 200 nm для ТП ЭЛИ, полученных электронно-лучевым испарением [1], зависят от распределения электрического поля в слое люминофора и в общем случае также неизвестны. Величины  $P_r$  определяются отношением постоянной спада люминесценции  $\tau^*$  к постоянной излучательной релаксации центров  $\text{Mn}^{2+}$  —  $\tau_r$ :

$$P_r = \frac{\tau^*}{\tau_r}, \quad (2)$$

уменьшаются с ростом концентрации центров  $\text{Mn}^{2+}$  [4,5], не зависят от амплитуды  $U_m$ , частоты  $f$  напряжения возбуждения  $U(t)$  [6] также точно неизвестны и составляют по различным оценкам от 0.22 до 0.4–0.5 [1,7,8].

Процесс ударной ионизации собственных дефектов структуры и примесей характеризуется коэффициентом умножения электронов

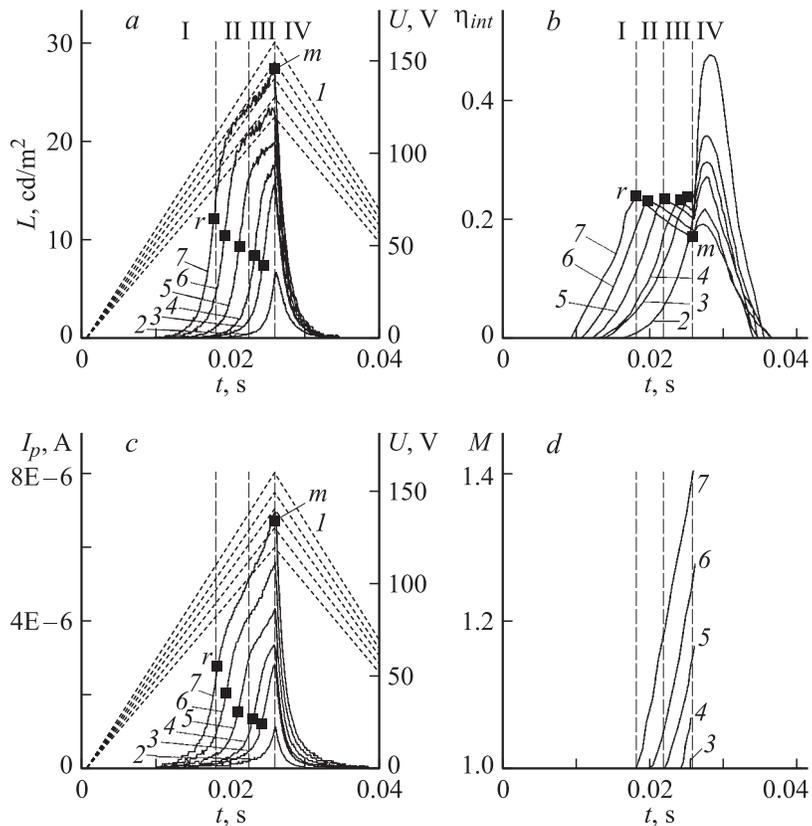
$$M(t) = \frac{n_p(t)}{n_{p0}(t)}, \quad (3)$$

где  $n_p(t)$  — количество электронов, выходящих из области сильного поля,  $n_{p0}(t)$  — количество электронов, туннелировавших с поверхностных состояний прикатодной границы раздела диэлектрик–люминофор.

Коэффициент  $M(t)$  связан с числом ионизаций, приходящихся на один электрон, вышедший из области сильного поля:

$$m(t) = 1 - \frac{1}{M(t)}. \quad (4)$$

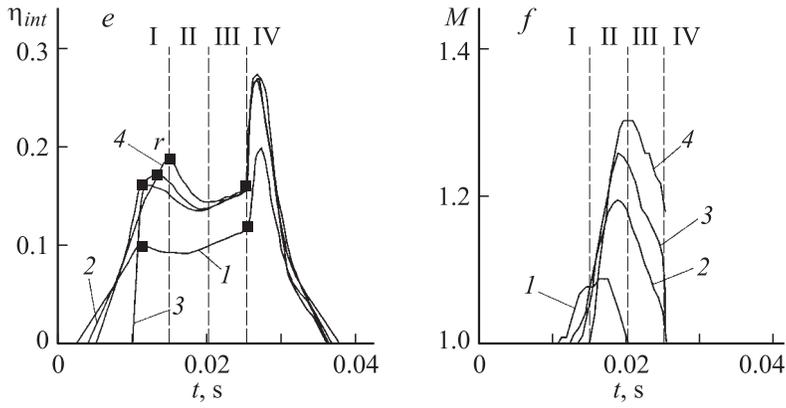
Процесс ударной ионизации является конкурирующим по отношению к ударному возбуждению центров  $\text{Mn}^{2+}$  и существенно ограничивает внутренний квантовый выход  $\eta_{int}$  [8]. Однако точное описание влияния ударной ионизации на  $\eta_{int}$  отсутствует.



Зависимости:  $a - L(t)$ ,  $b, e - \eta_{int}(t)$ ,  $c - I_p(t)$ ,  $d, f - M(t)$ ;  $a, b, c, d: 1 - U(t)$ ,  $2 - U_m = 120 \text{ V}$ ,  $3 - 125 \text{ V}$ ,  $4 - 130 \text{ V}$ ,  $5 - 140 \text{ V}$ ,  $6 - 150 \text{ V}$ ,  $7 - 160 \text{ V}$ ; образец № 1, вариант (+Al),  $T_s = 1 \text{ s}$ ;  $e, f: 1 - T_s = 0.5 \text{ s}$ ,  $2 - 5 \text{ s}$ ,  $3 - 20 \text{ s}$ ,  $4 - 100 \text{ s}$ ; образец № 2, вариант (-Al),  $U_m = 160 \text{ V}$ ,  $f = 10 \text{ Hz}$ . Участки I, II, III, IV показаны для:  $a, b, c, d - U_m = 160 \text{ V}$ ,  $e, f - T_s = 100 \text{ s}$ .

Целью работы является определение величины  $P_r$  и зависимостей  $M(t)$ ,  $m(t)$ , используя зависимость  $\eta_{int}(t)$ , получаемую из экспериментальных данных.

Как ранее нами было показано [2,9], в первом полупериоде линейно нарастающего напряжения  $U(t)$  на начальном участке I быстрого роста



Продолжение рисунка.

тока, протекающего через слой люминофора,  $I_p(t)$  и яркости  $L(t)$  (до точки  $r$ , в которой начинается спад скорости нарастания тока  $I_p(t)$ , см. рисунок) поле в слое люминофора распределяется однородно из-за практического отсутствия ударной ионизации дефектов структуры и примесей в слое люминофора [2,9]. На участках II, III, IV зависимостей  $I_p(t)$  (см. рисунок) поле в слое люминофора становится неоднородным из-за образования объемных зарядов вследствие ударной ионизации прежде всего собственных дефектов слоя люминофора, обусловленных вакансиями серы  $V_s^+$  и цинка  $V_{2n}^{2-}$  [8]. При концентрации ионизированных вакансий  $N_v(t)$  и значениях  $M < 2$ , когда свободный электрон участвует в ионизации в среднем не более одного раза, зависимость  $n_p(t)$  имеет вид [8]:

$$n_p(t) = n_{p0}(t) + N_v(t). \quad (5)$$

Пренебрегая рекомбинацией электронов в сильном электрическом поле из-за того, что время пролета электроном слоя люминофора толщиной  $d_p \approx 0.5 \mu\text{m}$  при дрейфовой скорости  $0.75 \cdot 10^7 \text{ cm/s}$  [10] составляет  $\sim 6.7 \cdot 10^{-12} \text{ s}$ , что существенно меньше возможного времени рекомбинации при используемой частоте напряжения возбуждения  $10 \text{ Hz} \text{ — } (3 \cdot 10^{-3} \text{ — } 3.5 \cdot 10^{-4}) \text{ s}$  [8], получаем, что в ударном возбуждении центров  $\text{Mn}^{2+}$  участвуют  $n_{p0}(t)$  электронов. Тогда выражение для

$\eta_{int}(t)$  в общем виде с учетом (3)–(5) имеет вид

$$\eta_{int}(t) = \frac{N^*(t)P_r(t)}{n_p(t)} = \frac{N^*(t)P_r(t)}{M(t)n_{p0}(t)}, \quad (6)$$

где  $N^*(t)$  — число возбужденных центров  $Mn^{2+}$ . Из (1), (6) следует

$$\frac{N^*(t)}{n_{p0}(t)} = d_{pe}(t)\sigma(t)N(x, t). \quad (7)$$

Условие  $N^*(t) = n_{p0}(t)$  определяет время  $t_r$ , при котором длина прианодной светящейся области слоя люминофора  $d_{pe}(t_r)$  равна длине ударного возбуждения центров  $Mn^{2+}l_{Mn}$  [5]

$$d_{pe}(t_r) = l_{Mn} = \frac{1}{\sigma(t_r)N(x, t_r)}. \quad (8)$$

Время  $t_r$  соответствует максимальному значению  $\eta_{int}(t_r)$ , при котором еще отсутствует ударная ионизация дефектов слоя люминофора, т.е. границе участков I и II (см. рисунок), где  $M(t_r) = 1$ ,

$$\eta_{int}(t_r) = P_r(t_r) = P_r = \text{const}, \quad (9)$$

причем  $P_r$  не зависит от  $U_m$ .

Считая, что при  $t > t_r$  на участках II, III из-за относительно слабого изменения среднего поля в слое люминофора  $F_p(t)$  [2,9]  $N^*(t) \approx n_{p0}(t)$ , получаем

$$\eta_{int}(t) \approx \frac{P_r}{M(t)} = P_r[1 - m(t)]. \quad (10)$$

С учетом однородного распределения поля  $F_p(t)$  на участке I зависимость  $d_{pe}(t)$  на этом участке имеет вид

$$d_{pe}(t) = d_p \left(1 - \frac{F_p(t_t)}{F_p(t)}\right) = d_p \left(1 - \frac{t_t}{t}\right), \quad (11)$$

где  $t_t$  — пороговое значение времени нарастания поля, при котором начинается свечение ТП ЭЛИ. Тогда из (8), (11)

$$d_{pe}(t_r) = l_{Mn} = d_p \left(1 - \frac{t_t}{t_r}\right), \quad (12)$$

где  $t_t$  и  $t_r$  определяются из экспериментальной зависимости  $L(t)$  (см. рисунок, а).

Таким образом, используя экспериментальные зависимости от времени мгновенной яркости  $L(t)$ , тока  $I_p(t)$  и рассчитанную в соответствии с [8] зависимость  $\eta_{int}(t)$

$$\eta_{int}(t) = A \frac{L(t)}{I_p(t)}, \quad (13)$$

где коэффициент  $A$  в приближении монохроматичности излучения и равномерно излучающей в любом направлении поверхности ТП ЭЛИ равен  $A = \pi S_e q / k_0 f_\lambda h\nu$ ,  $S_e$  — площадь ТП ЭЛИ ( $1.77 \text{ mm}^2$ ),  $q$  — заряд электрона,  $k_0$  — коэффициент вывода излучения (0.17),  $f_\lambda$  — видность излучения ( $510 \text{ lm/W}$ ),  $h\nu$  — энергия фотона ( $2.12 \text{ eV}$ ), можно определить в точке  $r$  значения  $P_r$ ,  $d_{pe}(t_r) = I_{Mn}$  и зависимости  $M(t)$  и  $m(t)$  на участках II, III.

Экспериментальные исследования выполнялись на образцах ТП ЭЛИ и по методике, аналогичных описанным в [8] при возбуждении ТП ЭЛИ импульсами, состоящими из двух периодов напряжения  $U(t)$  треугольной формы частотой  $10 \text{ Hz}$ , при которой скорость нарастания тока  $I_p(t)$  не превышает скорости нарастания яркости  $L(t)$  [8], и следующим с периодом запуска  $T_s = 0.5 \text{ s}$ ,  $1 \text{ s}$ ,  $5 \text{ s}$ ,  $20 \text{ s}$ ,  $100 \text{ s}$  при изменении амплитуды  $U_m$  от  $120$  до  $160 \text{ V}$  и с подачей положительного или отрицательного напряжения в первом полупериоде на верхний электрод (варианты  $+Al$  и  $-Al$  соответственно).

Как следует из рисунка,  $a, c$ , при возрастании  $U_m$  до  $125 \text{ V}$  и более на зависимостях  $L(t)$ ,  $I_p(t)$  появляются участки II, III, причем величина  $\eta_{int}(t)$  (см. рисунок,  $b$ ) достигает в точке  $r$  максимума, который остается практически постоянным при изменении  $U_m$  от  $125$  до  $160 \text{ V}$  и в соответствии с (9) равен  $P_r$ . На участках II, III зависимость  $\eta_{int}(t)$  спадает в соответствии с (10). При этом для варианта  $(+Al)$  значения  $P_r$  и  $I_{Mn}$  составляют  $-0.24$  и  $0.27 \mu\text{m}$ , для варианта  $(-Al)$   $\sim 0.11$  и  $0.26 \mu\text{m}$  соответственно, что близко к данным [8], а значения  $M$  в зависимостях  $M(t)$  (см. рисунок,  $d$ ) возрастают с увеличением  $U_m$ , достигая максимума при  $t = t_m$  и  $U_m = 160 \text{ V}$  —  $1.48$  для варианта  $(-Al)$  и  $-1.4$  для варианта  $(+Al)$ , что соответствует результатам [8]. Зависимости  $m(t)$  имеют подобный вид с соответствующими максимумами  $\sim 0.32$  ( $-Al$ ) и  $\sim 0.29$  ( $+Al$ ). Разница в значениях  $P_r$  при этом может быть связана с неравномерным распределением центров  $Mn^{2+}$  по толщине слоя люминофора — более высокой концентрацией их у алюминиевого электрода.

Зависимости  $\eta_{int}(t)$  и  $M(t)$  для различных  $T_s$ , приведенные для другого образца ТП ЭЛИ (см. рисунок, *e, f*) показывают, что для варианта ( $-Al$ ) зависимость  $M(t)$  имеет на участках II, III максимум с последующим спадом, что может быть связано с неравномерным распределением центров  $Mn^{2+}$  и дефектов структуры по толщине слоя люминофора, поскольку соответствующая зависимость  $M(t)$  для варианта ( $+Al$ ) имеет вид, аналогичный рисунку, *d*. При этом максимумы  $\eta_{int}(t)$  и  $M(t)$  возрастают с увеличением  $T_s$ , что объясняется ростом степени нейтрализации объемных зарядов в слое люминофора в паузе между последовательными включениями ТП ЭЛИ и повышением степени однородности распределения поля на участке I [2,8,9].

Предлагаемый метод может быть использован также для определения параметров электролюминесценции других люминофоров с внутрицентральной люминесценцией.

Работа поддержана грантом президента РФ № НШ 1482.2003.8.

## Список литературы

- [1] *Электролюминесцентные источники света* / Под ред. И.К. Верещагина. М.: Энергоатомиздат, 1990. 168 с.
- [2] *Гурин Н.Т., Шляпин А.В., Сабитов О.Ю.* // ЖТФ. 2002. Т. 72. В. 22. С. 74–83.
- [3] *Гурин Н.Т., Сабитов Ю.В.* // ЖТФ. 1999. Т. 69. В. 5. С. 65–73.
- [4] *Smith D.H.* // J. Luminescence. 1981. V. 23. N 1. P. 209–233.
- [5] *Мах Р.* // Поликристаллические полупроводники. Физические свойства и применения / Пер. с англ. Под ред. Г. Харбеке. М.: Мир. 1989, С. 264–292.
- [6] *Гурин Н.Т., Шляпин А.В., Сабитов О.Ю.* // ЖТФ. 2003. Т. 73. В. 4. С. 100–112.
- [7] *Mach P., Mueller G.O.* // Semicond. Sci.Technol. 1991. V. 6. P. 305–323.
- [8] *Гурин Н.Т., Рябов Д.В.* // ЖТФ. 2005. Т. 75. В. 1. С. 45–54.
- [9] *Гурин Н.Т., Сабитов О.Ю., Шляпин А.В.* // ЖТФ. 2001. Т. 71. В. 8. С. 48–58.
- [10] *Bringuier E.* // Phil. Mag. B. 1997. V. 75. № 2. P. 209–228.